— 論 文 —

(日本化学会誌, 1989, (4), p. 687~691)

© 1989 The Chemical Society of Japan

鉄微粒子の形態および磁気特性へのニッケル化合物の被覆効果

(1988年9月6日受理)

末 吉 俊 信

鉄微粒子は保磁力および飽和磁化量が大きいため高密度磁気記録媒体用の磁性材料として用いられる。磁気記録媒体の電磁変換特性を向上させるためには、用いる磁性材料を微粒子化する必要がある。鉄を微粒子化すると保磁力が必要以上に高くなり過ぎて、磁気ヘッドによる記録が困難になり、電磁変換特性が低下する。したがって、粒子径に影響されず保磁力を制御することが必要である。そこで、鉄微粒子の表面にニッケル・鉄合金層（内層）およびケイ酸層（外層）からなる二層被膜を形成し、このニッケル・鉄合金層の量を調整することによって、保磁力を制御する方法を検討した。その結果、二層被膜の形成によりケイ酸による鉄結晶子の成長抑制作用を制御することができ、鉄微粒子の形骸粒子の形状を変えることなく、その保磁力を制御できることを見いだした。

1 緒 言

金属鉄微粒子磁性体は酸化物系磁性体 [γ -酸化鉄, コバルト変性磁性酸化鉄 (コバルトエピタキシャル磁性体¹⁾²⁾, CrO_2 など] と比較すると、保磁力および飽和磁化量大きい。このため、それを用いた記録媒体は、(1) 大きな出力が得られるのでトラック幅をせまくできる、(2) 保磁力が大きいため記録ビット長を短くしても反磁界による記録減磁が少ないので記録密度を高くできるなどの特徴をもっている。しかしながら、鉄微粒子の問題点として化学的安定性に乏しく、また、その保磁力を制御しにくいことがあげられる。鉄微粒子の安定性向上に関しては、これまでに種々の検討がなされてきたが^{3)~5)}、なかでも表面酸化被膜の形成による方法がとくに優れていることが明らかにされた⁶⁾⁷⁾。一方、鉄微粒子の保磁力は、もっぱら粒子の形状によって制御されてきたが、微粒子化につれて大きくなる傾向にある。今後、記録密度をなお一層高め、かつ高性能の磁気記録媒体を得るためには、鉄粒子をさらに微粒子化する必要がある。微粒子化すると鉄粒子の保磁力は必要以上に大きくなり、このような磁性材料を用いた磁気記録媒体を使用すると、現行の磁気ヘッドでは記録消去が困難になるため、高い信号出力と雑音の比を得にくくなり好ましくない。それゆえ、鉄微粒子の保磁力は粒子形状だけではな

く、それ以外の方法によって制御する必要がある。著者らはカルシウムイオンを添加することによって鉄微粒子の保磁力を制御できることを見いだしたが⁸⁾、飽和磁化量がいちじるしく減少するという問題が残された。さらに種々検討の結果、鉄微粒子の表面にニッケル・鉄合金被膜（内層）およびケイ酸被膜（外層）からなる二層被膜を形成する新しい鉄微粒子の合成法を導入することによって、飽和磁化量の減少もなく、粒子径を変えることなく保磁力を独立して制御できることを見いだした。本報告では、X線分析、磁気測定および電子顕微鏡による形態観察によってニッケル・鉄合金被膜の生成過程を調べ、ニッケルの被着量と保磁力との関係について論ずる。

2 実 験

2.1 試 薬

硫酸鉄(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、および水酸化ナトリウムには市販試薬特級品、ケイ酸ナトリウム (Na_2SiO_4) には市販試薬一級品を用いた。二酸化炭素および水素ガスには市販品（純度 99.95%）をそれぞれ用いた。

2.2 試料の調製

2.2.1 ゲーサイトの合成：硫酸鉄(II) と水酸化ナトリウム (NaOH) の反応によって生成した水酸化鉄(II) ゲルのアルカリ性懸濁液に空気を吹き込んで針状ゲーサイト微粒子 ($\alpha\text{-FeOOH}$) を合成した。合成後、懸濁液の上澄み液の電気伝導度が一定値を示すまでくり返し脱イオン水で洗浄し、空气中 60°C で乾燥して針状ゲーサイト微粒子（長さ：500 nm、針状比：15/1）を得た。

2.2.2 表面処理：0.5 mol·dm⁻³ NaOH 水溶液 2.5 l 中にゲーサイト 27 g を分散した。これにマイクロチューブポンプによって、0.1 mol·dm⁻³ NiSO_4 水溶液の所定量を 2 ml/min の速度で

日立マクセル株式会社京都研究所, 618 京都府乙訓郡大山崎町小泉

- 1) M. Kishimoto, T. Sueyoshi, J. Hirata, M. Amemiya, F. Hayama, *J. Appl. Phys.*, **50**, 450(1979).
- 2) M. Kishimoto, M. Amemiya, F. Hayama, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-21** (6), 2626(1985).
- 3) 青沼正志, 玉井康雄, 日特公 昭 54 1285112 (1979).
- 4) W. Schnitker, H. Rau, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-16** (1), 14(1980).
- 5) K. Haneda, A. H. Morrish, *Surf. Sci.*, **77**, 584(1978).
- 6) 朝田誠一, 日化, 1984, 1371.
- 7) 長池完訓, 朝田誠一, 今川一重, 斎藤幸雄, 山田良吉, 末吉俊信, 日特公 昭 59-14081(1984).

- 8) T. Sueyoshi, K. Tashita, S. Hirai, Y. Hayashi, M. Amemiya, *J. Magn. Magn. Materials*, **31-34**, 939 (1983).

添加してゲーサイトの表面に水酸化ニッケルを被着した。つぎに、この懸濁液に $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_2SiO_4 水溶液 40 ml を一度に加えてよく分散しながら、液中に二酸化炭素を通過して上澄み液の pH が 8 以下となるまで中和した。中和後、脱イオン水で粒子を洗浄し、空气中 60°C で乾燥して水酸化ニッケル（内層）およびケイ酸 ($\text{Si}/\text{Fe}=2 \text{ wt}\%$)（外層）の二層被膜を有するゲーサイト微粒子を得た。

2.2.3 熱処理：磁性るつぼ中に約 5 g のゲーサイト微粒子を入れ、マッフル炉中で 400 から 1000°C の範囲内の所定温度で各 2 時間熱処理した。熱処理によりゲーサイトは脱水反応を起こし、ヘマタイトとなった。

2.2.4 還元および安定化処理：石英製ポートに熱処理後のヘマタイト微粒子約 0.5 g を入れ、管状電気炉を用いて水素気流中（線速 2.7 cm/s ）で加熱還元（ 500°C 、4 時間）した。つぎに、還元後の鉄微粒子にトルエンを含浸させてから空気中に取りだし、室温下でトルエンを飛散させて、表面層を徐酸化して安定化させながら乾燥した。

2.3 装置および測定

2.3.1 X 線回折実験：X 線回折計（理学電機製ガイガーフレックス RAD-RC）によって粉末の X 線回折パターンおよび回折線の線幅の広がり測定した。ターゲットには Fe、フィルターには Mn を用いた。加速電圧は 40 kV 、フィラメント電流は 20 mA である。

2.3.2 磁気測定：鉄微粒子の磁気特性の測定には振動試料型磁力計（東英工業製 VSM-3）を用いた。最大測定磁場は 10 kOe である。

2.3.3 透過型電子顕微鏡観察：透過型電子顕微鏡（日立製 H-700）によって直接倍率 11000 倍で微粒子の形態を観察した。試料の調製には水ペースト法を用いた。

2.3.4 細孔径分布の測定：オーフ式比表面積・細孔径分布解析装置（Micromeritics 製 2100 D）を用いて窒素ガス吸着法によって微粒子の細孔径分布を測定した。

3 結果と考察

3.1 X 線回折実験

空气中において約 150°C 以上の温度でゲーサイトを熱処理すると脱水反応を起こしてヘマタイトとなる。400 から 1000°C までの範囲内の各温度でゲーサイトを熱処理して得たヘマタイトの結晶粒子の大きさを図 1 に示す。図 1 に示すように、熱処理後のヘマタイトの結晶粒子の大きさ（X 線回折ピークの線幅の広がりから Scherrer の式にしたがって求めた）は、熱処理温度が高くなるにつれて増大する。また、未処理のヘマタイト [図中 (B)] と比較してケイ酸被膜を有するヘマタイト [図中 (A)] では熱処理温度の上昇にともなう結晶粒子の大きさの増加率がいちじるしく小さい。これは、既報で述べたように⁹⁾、ケイ酸被膜がヘマタイトの結晶粒子の成長をいちじるしく阻害する働きをもつことに起因する。これに対して、ケイ酸被膜（外層）およびニッケル化合物被膜（内層）の二層被膜を形成した場合 [図中 (C)] には、ヘマタイトの結晶粒子の大きさは未処理粉とケイ酸被覆粉のほぼ中間値を示す。これは、ニッケル化合物の作用によってケイ酸によるヘマタイトの結晶成長抑制作用が緩和されたためであろう。このようなニッケル化合物の作用は、ニッケル化合物が内層にあ

Fig. 1 Temperature dependence of the crystallite size of the hematite particles obtained by calcination of $\alpha\text{-FeOOH}$

(A) SiO_2 -coated, (B) noncoated, (C) SiO_2 -NiO-coated

Fig. 2 X-Ray diffraction patterns of hematite particles prepared by calcination of $\alpha\text{-FeOOH}$ particles

T: Calcination temperature

H: Hematite

るときのみ現われた。すなわち、逆にニッケル化合物を外層に、ケイ酸被膜を内層に形成した二層被膜構造をとった場合には、上記の結晶成長抑制作用は認められなかった。

ケイ酸（外層）およびニッケル化合物（内層）による二層被膜

Fig. 3 X-Ray diffraction patterns of iron particles

T: Calcination temperature

を有するヘマタイト微粒子のX線回折パターンを図2に示す。熱処理温度が約 400°C 以下では、ヘマタイトの幅広い回折線のみ確認される。これに対して、約 800°C 以上ではヘマタイトの幅広い回折線に加えてニッケルフェライト ($\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) および酸化ニッケル (NiO) の回折線が明瞭に現われた。このことから、熱処理温度の上昇につれてヘマタイトの結晶成長に加えて、表面層のニッケルイオンの一部とヘマタイトが反応してニッケルフェライトが生成したことは明らかである。このニッケル化合物はケイ酸被膜とヘマタイト微粒子の間にあって、ヘマタイトとケイ酸の障壁となり、ケイ酸とヘマタイトとの相互作用を阻害していること

Fig. 4 Pore size distribution of the hematite particles

が推測される。

つぎに、熱処理後のヘマタイト粒子を電気炉中に置き、これに水素ガスを通し加熱還元して鉄微粒子を合成した。鉄微粒子のX線回折パターンを図3に示す。800°C 以上の高温で熱処理された試料からは、鉄 ($\alpha\text{-Fe}$) の回折線とともにニッケル・鉄合金に基づく回折線も検出された。このニッケル・鉄合金は Ni_3Fe に帰属され、金属ニッケルの回折線は認められなかった。すなわち、高温での熱処理によってニッケルイオンとヘマタイトとの反応およびヘマタイトの結晶化が同時に進行し、その結果、還元後の鉄微粒子の結晶化とニッケル・鉄合金の生成とがともに促進された

T. 400°C

T. 600°C

T. 800°C

T. 1000°C

Fig. 5 Electron micrographs of the hematite particles

T: Calcination temperature

Fig. 6 Electron micrograph of the iron particles

のであろう。一方、約 400°C 以下の比較的低温での熱処理を受けた試料では鉄の回折線のみ確認され、ニッケル・鉄合金または金属ニッケルの回折線は確認されなかった。この原因は、熱処理温度が低いため、ニッケル化合物は粒子の表面層に偏在して①還元後もそのまま膜状で存在するために結晶粒子径がごく小さいか、もしくは②還元後の安定化過程における表面酸化被膜の形成により、非晶質の酸化ニッケル被膜に変化したためと推測される。

3.2 微粒子の形態

ニッケル化合物層 (Ni/Fe=8 wt%) およびケイ酸層 (Si/Fe=2 wt%) の二層被膜を有する針状ゼーサイトを熱処理して得られたヘマタイト粒子の窒素ガス吸着等温線を測定した。この等温線を用いて Cranston-Inkley 法⁹⁾による細孔径分布の解析を行なった。各試料の細孔径分布曲線を図 4 に示す。熱処理温度の増加につれて粒子内のポアが減少する。これは熱処理温度の上昇につれてヘマタイト粒子内の結晶粒子が成長したという X 線回折実験の結果とよく対応している。また、ヘマタイト粒子の電子顕微鏡写真 (図 5) から明らかなように、熱処理による粒子内のポアおよび結晶粒子の大きさの変化にもかかわらず、ヘマタイト粒子は前駆体であるゼーサイト粒子の形態をほぼとどめている。これは最外殻のケイ酸被膜の粒子間焼結防止効果によるものである。ヘマタイトの還元時にもケイ酸被膜による粒子間焼結防止効果は発現され、図 6 に示すとおり、還元後の鉄微粒子 (Ni/Fe=8 wt%, HT: 800°C) もまた原料の針状性をほぼ保持している。以上に述べた鉄微粒子の生成過程を模式図で表わすと図 7 のようになる。

3.3 鉄微粒子の磁気特性

鉄微粒子の保磁力とゼーサイトの熱処理温度との関係を図 8 に示す。ケイ酸被膜を形成した場合には、熱処理温度 400°C では保磁力 1270 Oe となり、その後、熱処理温度が高くなるにつれて保磁力は増加し、800°C において保磁力は最大値 1450 Oe に達した。飽和磁化量は熱処理温度 800°C 以下では熱処理温度に影響されず、ほぼ 160 emu/g となった。800°C を超えると微粒子間の焼結が起こり始め、飽和磁化量はやや増加して 1000°C で 169 emu/g となった。ケイ酸被膜鉄微粒子の保磁力と熱処理温度との関係については既報⁹⁾で詳しく述べた。すなわち、表面のケイ酸被膜の作用によって、熱処理にともなう鉄粒子内の結晶粒子の形

Fig. 7 Schematic diagram of the reaction process

Fig. 8 Variation in coercivity of iron particles with calcination temperature

Si/Fe=2 wt%, Ni/Fe=(1) 0 wt%, (2) 4 wt%, (3) 8 wt%, (4) 16 wt%

Reduction conditions: 500°C, 4 h in H₂ gas atmosphere

態の特微的な変化を起こし、約 800°C で結晶粒子の大きさが極小値を示し、しかもその値が鉄の単磁区限界粒子径¹⁰⁻¹²⁾にもっとも近い値を示したために保磁力が最大となった。

ケイ酸被膜の下地にニッケル化合物の被膜を形成すると保磁力はいちじるしく減少した。ニッケル被覆量が 4 wt% では熱処理温度 400°C で保磁力 1170 Oe となり、その後、熱処理温度が高くなるにつれてゆるやかな保磁力の増加を示し、700°C において保磁力は極大値 1270 Oe に達した。ニッケル被覆量が増加するにつれて保磁力はさらに減少し、また熱処理温度の上昇にともなう保磁力の増加は認められなくなった。つぎに、熱処理温度 800°C の試料におけるニッケル添加量による鉄微粒子の保磁力と結晶粒子の大きさの変化を図 9 に示す。ニッケル添加量の増加につれて、保磁力は減少し、逆に鉄の結晶粒子の大きさは増加することから、保磁力と結晶粒子の大きさとの間には密接な関係があることがわかる。このようにニッケル添加によって鉄微粒子の保磁力が減少したのは、ニッケルが鉄とケイ酸被膜の間にあって、ケイ酸被膜による鉄の結晶成長抑制作用を弱め、鉄の結晶粒子の大きさを単磁区限界粒子径 (約 20 nm) よりも大きくしたことによる。

10) W. F. Brown *Phys. Rev.*, **105**, 1479 (1957).

11) W. H. Meiklejohn, *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 302 (1953).

12) F. E. Luborsky, T. O. Paine, *J. Appl. Phys.*, **31**, 68 s (1960).

9) R. W. Cranston, F. A. Inkley, *Adv. Catal.*, **9**, 143 (1957).

Fig. 9 Variation in coercivity and crystallite size of iron particles with nickel content

なお、鉄とニッケルが固溶し、ニッケル成分が約 30% となると飽和磁化量は急激に低下することが知られている¹³⁾。いま、ニッケル添加量が (Ni/Fe =) 16 wt% の試料において添加ニッケルの粒子内部への拡散が進み、Ni(30%)・Fe(70%) 合金を生成したと仮定すると、その飽和磁化量はニッケル添加前の約 50% にまで減少することになる。しかしながら、実際には熱処理温度が増加しても飽和磁化量はあまり減少せず、熱処理温度 800°C において飽和磁化量は熱処理のない試料にくらべて約 5% 減少し

13) R. Bozorth, "Ferromagnetism", D. Van NOSTRAND Co. INC., New Jersey, (1961) p.109.

たに過ぎなかった。それゆえ、添加ニッケルは、その一部は粒子内部に拡散するが、そのほとんどが表面近傍に局在しており、その結果、ニッケル成分の多い Ni₃Fe 合金が形成されたのである。さらにカルシウム化合物の場合⁷⁾には、鉄との合金は形成されないで合金化による飽和磁化量の減少は少ないが、ニッケル化合物の場合とはほぼ同様の結晶粒子の大きさと保磁力との関係を示した。これは表面に存在するカルシウム化合物がケイ酸被膜による鉄の結晶成長抑制作用を弱めたからである。以上のことから、ニッケル化合物の添加によって鉄微粒子の保磁力が減少したのは、カルシウム化合物の場合と同様の作用によって、鉄の結晶粒子が成長し、鉄微粒子が単磁区粒子から多磁区粒子への変化を示したことによると考える。それゆえ、本研究に用いた原料ゲルサイトのように比較的粒子径（針状粒子の場合は幅方向）の大きな試料になるほど、ニッケル化合物の添加による鉄微粒子の保磁力の減少は顕著である。

4 結 論

ニッケル・鉄合金層（内層）とケイ酸層（外層）の二層被膜を有する磁性金属鉄微粒子を合成した。ニッケルの添加量が増加するにつれてニッケル・鉄合金層も増加し、それによってケイ酸被膜による鉄の結晶粒子の成長抑制作用が弱まった。その結果、鉄の結晶粒子の大きさは単磁区限界粒子径よりも大きくなり、鉄微粒子の保磁力は減少した。ニッケル・鉄合金層の量を調整することによって、鉄微粒子の形態粒子を崩すことなく鉄の結晶粒子の大きさだけを変化させて、その保磁力を制御できることを見いだした。

Effect of Surface Coating with Nickel Compound on Morphology and Magnetic Properties of Iron Fine Particles

Toshinobu SUEYOSHI

Hitachi Maxell Ltd., Kyoto Research Laboratory;
Oyamazaki, Otokuni, Kyoto 618 Japan

Ni-Fe alloy layer was formed on the surface of a core iron particle and under the top of a coated silicic acid layer. Inhibition of growth of the iron crystallites by the silicic acid was suppressed by the Ni-Fe alloy layer. Coercivity of iron particles could markedly be decreased without changing the skeleton of acicular iron fine particles.